



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 279 377 A3

4(51) C 08 F 8/32
C 08 F 212/08
B 01 J 41/04

PATENTAMT der DDR

(21) WP C 08 F / 268 739 1

(22) 26.10.84

(45) 06.06.90

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Zörbiger Straße, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Sabrowski, Eckhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Morgner, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bachmann, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern mit Polyolgruppen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern mit Polyolgruppen, die beispielsweise zur selektiven Abtrennung und Gewinnung von Boraten, Gallenaten, Arsenverbindungen und Telluraten aus Salzlösungen eingesetzt werden können. Die Anionenaustauscher werden aus chlormethylierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten in der Weise hergestellt, indem die Chlormethylverbindung vor der Aminierung bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen Lösung von N-Methylglukamin, die ein mit Wasser mischbares und als Quellmittel für die Chlormethylverbindung dienendes organisches Lösungsmittel enthält, vorgequollen wird. Die Aminierung erfolgt anschließend bei Temperaturen von 50 bis 100°C.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschern mit Polyolgruppen auf der Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates durch Umsetzung des halogenalkylierten Copolymerisates mit einer wäßrigen, organisches Lösungsmittel enthaltenden Lösung eines Zuckeramins bei Temperaturen von 50 bis 100°C in Gegenwart eines Aminierungskatalysators, gekennzeichnet dadurch, daß das halogenalkylierte Copolymerisat vor der Aminierung bei Raumtemperatur mit einer wäßrigen Lösung von Zuckerramin, die 20 bis 75 Ma.-% eines mit Wasser mischbaren und als Quellmittel für das Copolymerisat dienenden organischen Lösungsmittels, bezogen auf das halogenalkylierte Copolymerisat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Aminierungskatalysators 1 bis 5 Stunden vorgequollen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Anionenaustauscher mit Polyolgruppen sind in der Lage, mit Anionen, die Elemente der Hauptgruppen IIIa bis VIa enthalten, besonders feste Bindungen einzugehen. Solche Ionenaustauscher können deshalb beispielsweise zur selektiven Abtrennung und Gewinnung von Boraten, Gallenaten, Arseniten, Arsenaten und Telluraten aus Salzlösungen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der Literatur ist bekannt, Anionenaustauscher mit funktionellen Aminoalkohol-Gruppen durch Aminierung von chlormethylgruppentragenden vernetzten Copolymeren auf Styrenbasis mit einer wäßrigen Lösung von Dimethylethanolamin herzustellen. Wie in DE-PS 1.049.097 und US-PS 2.597.494 beschrieben ist, werden dabei die Chlormethylverbindungen vor der Aminierung mit der wäßrigen Aminlösung durch Behandlung mit aromatischen oder halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorgequollen. Eine andere Herstellungsmöglichkeit wird in der DE-AS 1.301.538 beschrieben. Die Aminierung eines chlormethylierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates erfolgt dabei mit einer Mischung von Dimethylethanolamin, Wasser und Tetrahydrofuran bei Rückflußtemperatur dieser Mischung. Quellung und Aminierung laufen in diesem Falle gleichzeitig ab, da aus DE-OS 1.495.468 bekannt ist, daß ein vorgequollenes, chlormethyliertes Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat bereits bei 10°C mit Dimethylethanolamin reagiert.

Zur Herstellung von Ionenaustauschern mit Polyolgruppen sind ebenfalls mehrere Herstellungsverfahren in der Literatur beschrieben. Das wichtigste und technisch am einfachsten realisierbare Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß halogenalkylierte Copolymerisate aus monovinyl- und polyvinylaromatischen Verbindungen, insbesondere chlormethylierte Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate mit Zuckerraminen umgesetzt werden. Bevorzugt wird dabei N-Methylglukamin ($\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{(OH)}_2$) zur Aminierung eingesetzt. Dieses Herstellungsverfahren ist in den US-PS 2.813.838 und 3.567.369 beschrieben. Die Aminierung wird in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchgeführt, indem sich das N-Methylglukamin löst und welches für die vernetzte Chlormethylverbindung ein Quellmittel darstellt. Bevorzugt wird für diese Zwecke Dimethylformamid eingesetzt. Die Reaktion wird dabei im günstigsten Fall so durchgeführt, daß das chlormethylierte Polymerisat zunächst mit dem Lösungsmittel vorgequollen und die Aminierung anschließend durchgeführt wird. Das Vorquellmittel braucht mit dem Lösungsmittel für das N-Methylglukamin jedoch nicht identisch zu sein. So werden als Vorquellmittel beispielsweise auch Benzen, Toluol oder Dichlorethan angegeben, wenn als Lösungsmittel für das N-Methylglukamin Dimethylformamid benutzt wird. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dieses Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern mit Polyolgruppen in ökonomischer Hinsicht sehr ungünstig ist, da infolge der ungenügenden Löslichkeit des N-Methylglukamins in den in Frage kommenden organischen Lösungsmitteln sehr große Mengen an wertvollen Lösungsmitteln, beispielsweise Dimethylformamid, benötigt werden. Zum anderen bleibt infolge der schlechten Löslichkeit die Raum-Zeit-Ausbeute des hergestellten Ionenaustauschers niedrig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein kostengünstigeres Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschern mit Polyolgruppen zu entwickeln, wobei wertvolle Lösungsmittel eingespart und die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht werden sollen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, die Aminierung eines halogenalkylierten Copolymerisates aus mono- und polyvinylaromatischen Verbindungen, bevorzugt chlormethylierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit einem Zuckerramin, in Gegenwart eines billigeren und besseren Lösungsmittels für das Zuckerramin durchzuführen. Es ist bekannt, daß Zuckerramine mit ihren ausgeprägten hydrophilen Eigenschaften sich sehr gut in Wasser lösen. Andererseits ist jedoch auch bekannt, daß beispielsweise die Aminierung eines chlormethylierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit einer wäßrigen Lösung von N-Methylglukamin selbst bei Reaktionstemperaturen von 100°C und sehr langen Reaktionszeiten nicht zu einer vollständigen Umsetzung führt. Außerdem bewirken diese Reaktionsbedingungen eine erhebliche Zerstörung der Harzkugeln. Hierbei ist es unerheblich, ob man gelartige oder poröse chlormethylierte Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate einsetzt. Führt man die Aminierung des chlormethylierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates mit N-Methylglukamin in Anwendung der in der DE-AS 1.301.538 angegebenen Vorschrift in der Weise durch, indem man das Chlormethylat sofort bei

Temperaturen über 60°C mit der wäßrigen, organischen Lösungsmittel enthaltenden Zuckeraminlösung umgesetzt, kommt es ebenfalls zu einer beträchtlichen Zerstörung der Harzkugeln. Ein auf diese Weise hergestellter Ionenaustauscher ist für den technischen Einsatz in einem Ionenaustauscherfilter nicht geeignet. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, daß die Aminierung eines halogenalkylierten Copolymerisates aus mono- und polyvinylaromatischen Verbindungen mit einem Zuckeramin in wäßriger Lösung möglich ist, wenn diese Lösung ein wasserlösliches organisches, als Quellmittel für die Halogenmethylverbindung fungierendes Lösungsmittel enthält, die Halogenmethylverbindung vor der Aminierung bei Temperaturen von 5 bis 50°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, mit der Lösung vorgequollen wird und anschließend bei Temperaturen von 50 bis 100°C in Gegenwart eines Aminierungskatalysators aminiert wird.

Als wasserlösliche Lösungsmittel können beispielsweise Dimethylformamid, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid eingesetzt werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß es nicht erforderlich ist, die für die maximale Quellung des Halogenmethylates notwendige Menge an organischem Lösungsmittel zur wäßrigen Phase hinzuzugeben. Es sind bereits Lösungsmittelmengen von 20 bis 75 Ma.-%, bezogen auf das halogenalkylierte Copolymerisat, ausreichend.

Als Aminierungskatalysatoren können die bei der Alkylierung von Aminen üblicherweise benutzten Jodverbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Alkalijodide in einer Menge von 0,1 bis 1 Ma.-%, bezogen auf die eingesetzte Halogenmethylatmenge, angewendet.

Die Umsetzung der Halogenmethylverbindung mit dem Zuckeramin wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß das Amin zunächst in Wasser gelöst, das organische Lösungsmittel und der Aminierungskatalysator hinzugefügt und anschließend das Halogenmethylat zugegeben wird. Je nach Vernetzungsgrad und Porosität wird das Halogenmethylat 1 bis 5 Stunden bei Temperaturen von 5 bis 50°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 30°C, gerührt. Anschließend erfolgt die Aminierung durch Erhitzen der Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C.

Die Reaktion ist, je nach Vernetzungsgrad und Porosität, nach 4 bis 12 Stunden beendet. Als vernetzte Halogenmethylverbindungen können die bei der Synthese von Anionenaustauschern üblicherweise aus Copolymerisaten von mono- und polyvinylaromatischen Verbindungen hergestellten Chlormethylate eingesetzt werden. Bevorzugt werden in Suspensionspolymerisation hergestellte Copolymerisate aus Styren und dem Vernetzer Divinylbenzen eingesetzt, die beispielsweise in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators mit Monochlordimethylether chlormethyliert werden. Die Copolymerisate können in bekannter Weise von gelartiger oder poröser Struktur sein, wobei jedoch, wie bei der Herstellung schwach basischer Anionenaustauscher im allgemeinen üblich, der porösen Struktur der Vorzug gegeben wird. Die zur Aminierung eingesetzten, als Zuckeramine bezeichneten Verbindungen stellen ihrer chemischen Natur nach Polyhydroxyalkylamine dar. Die alkoholische Gruppierung besitzt dabei entweder die Struktur $-C_6H_4(OH)_5$ oder $C_6H_4(OH)_4$. Die wichtigsten Amine mit diesen funktionellen Gruppen gehören zur Klasse der Sorbityl- und Manityl- bzw. Arabityl- und Ribitylamine.

Bevorzugt wird jedoch N-Methylsorbithylamin eingesetzt, das in der Literatur üblicherweise als N-Methylglukamin bezeichnet wird. Die bei der Aminierung erhaltenen Anionenaustauscher besitzen infolgedessen tertiäre Aminogruppen, die dem Austauscher schwach basische Eigenschaften verleihen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Polymerisation und Chlormethylierung

Einem polymerisationsfähigen Gemisch, bestehend aus 270 g Styren und 30 g technischem Divinylbenzen (etwa 50%ig), werden 200 g Benzingerisch mit dem Siedebereich von 180 bis 220°C zugefügt. Die resultierende Ölphase wird in bekannter Weise in Suspension copolymerisiert. Nach dem Austreiben des Benzingerisches mit Wasserdampf wird das Polymerisat getrocknet, 100 g des Polymerisates werden in bekannter Weise mit Monochlordimethylether in Gegenwart von 30 g $SnCl_4$ bei 55 bis 56°C chlormethyliert. Das Chlormethylat wird mit Methanol gewaschen. Es werden 300 g methanolfreiches Produkt erhalten. Der Chlorwert beträgt 21,8 Ma.-%.

Aminierung des Chlormethylates

In einem Sulfierkolben, der mit Thermometer, Rückflußkühler und Rührer versehen ist, werden in 300 ml destilliertem H_2O 160 g N-Methylglukamin unter Rühren gelöst. Anschließend werden 50 g Dimethylformamid, 0,5 g KJ und 100 g Chlormethylat, methanolfreich, zur Lösung hinzugefügt. Die Suspension wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird auf 70°C erhitzt und 8 Stunden aminiert. Der Überschuß an Reaktionslösung wird abgesaugt und der Austauscher mit destilliertem H_2O neutral gewaschen. Es werden 200 ml schwach basischer Ionenaustauscher mit Polyolgruppen erhalten.

Kennwerte des Austauschers:

Gesamtgewichtskapazität:	2,30 mval/g trockener Austauscher in der Cl^- -Form
Gesamtvolumenkapazität:	0,85 mval/ml wassergequollener Austauscher in der Cl^- -Form
H_2O -Gehalt:	51,2 Ma.-%
Anteil der erhalten gebliebenen Kugeln:	99,0 %

Restchlorgehalt des Austauschers als Kennwert für Vollständigkeit der Aminierungsreaktion: 0,0 Ma.-%

Borsäurekapazität bei Beladung mit 0,1 n H_3BO_3 in der Säule (Kennwert für das Komplexbildungsvermögen):

Gesamtvolumenkapazität: 32,2 g H_3BO_3 /l gequollener Austauscher

Beispiel 2:

In einem Sulfierkolben werden in 280 ml destilliertem H_2O 160 g N-Methylglukamin unter Rühren gelöst. Anschließend werden 75 g Dioxan, 0,5 g KJ und 100 g Chlormethylat, das gemäß Beispiel 1 hergestellt wird, zur Lösung hinzugefügt.

Die Suspension wird 2 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 8 Stunden bei 90°C erhitzt. Es werden 190 ml schwach basischer Austauscher erhalten.

Kennwerte des Austauschers:	2,25 mval/g trockener Austauscher in der Cl^- -Form
Gesamtvolumenkapazität:	0,88 mval/ml wassergequollener Austauscher in der Cl^- -Form
H_2O -Gehalt:	50,4 Ma.-% wassergequollener Austauscher in der Cl^- -Form
Restchlorwert:	0,1 Ma.-%
Anteil der erhalten gebliebenen Kugeln:	98,0 %